

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band XXIV. Jahrgang 1894.

München.

Verlag der K. Akademie.

1895.

In Commission des G. Franz'schen Verlags (J. Roth).

Ueber die elektrischen und magnetischen Kräfte der Atome.

Von Dr. F. Richarz,
Privatdocent an der Universität Bonn.

(Eingelaufen 13. Januar.)

In den Sitzungen der Niederrheinischen Gesellschaft in Bonn vom 1. Dezember 1890¹⁾ und vom 12. Januar 1891²⁾ habe ich einige Betrachtungen vorläufig mitgetheilt, welche an die elektrochemische Theorie in derjenigen Form anknüpfen, die ihr durch Herrn H. von Helmholtz in einer Reihe von Abhandlungen aus den Jahren 1873 bis 1882, am ausführlichsten in seiner Rede zu Faraday's Gedächtniss gegeben wurde.³⁾ Meine Ausführungen betrafen die elektrische Wirkung ultravioletten Lichtes, die elektrolytische Leitung der Gase, das elektrische Elementarquantum, die die zwischen den Atomen einer Molekel wirksamen elektrostatischen, elektrodynamischen und Gravitationskräfte, die chemische Wärmeentwicklung insbesondere die Dissociationswärme (für Untersalpetersäure und für Joddampf), die Erregung elektrodynamischer Wellen durch periodische Bewegung der Valenzladungen und endlich eine Anwendung der kinetischen Theorie mehratomiger Gase von Herrn Boltzmann⁴⁾

1) F. Richarz, Sitzber. der Niederrh. Ges. 47, p. 113, 114; 1890.

2) F. Richarz, Sitzber. der Niederrh. Ges. 48, p. 18—32; 1891.

3) H. v. Helmholtz, Journ. chem. Soc. June. 1881. Vorträge u. Reden II, p. 275.

4) L. Boltzmann, Sitzber. d. Wiener Akad., mathem. Cl., 63, p. 417, 1871.

und des Clausius'schen Virialsatzes auf die intramolekulare Bewegung. In anderer Anordnung habe ich über einen Theil dieser Betrachtungen am 26. Juni 1891 in der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin vorgetragen.¹⁾

Weiterhin schien es dann zweckmässig, bei der ausführlichen Wiedergabe der erwähnten Schlussfolgerungen, von der ich durch andere Arbeit lange abgehalten wurde, strenger zu trennen, was schon vor Einführung der elektrochemischen Theorie abzuleiten war, was erst nach Einführung derselben. Jenes sind die aus der Anwendung des Virialsatzes auf die kinetische Theorie der Materie zu ziehenden Schlüsse in Bezug auf mehratomige Gase²⁾ und in Bezug auf das Gesetz von Dulong und Petit.³⁾ In ersterer Arbeit ergab sich insbesondere eine von der elektrochemischen Theorie unabhängige Beziehung zwischen Dissociationswärme und Druck, welche (wie früher die aus der elektrochemischen Theorie und der Dissociationswärme gezogenen Schlüsse) bei Untersalpetersäure und Joddampf und ausserdem auch bei der Dissociationswärme des Wasserstoffs nach Herrn E. Wiedemann's Messungen⁴⁾ sich bestätigt fand.

Im Folgenden sind die an die Helmholtz'sche Theorie angeknüpften Betrachtungen ausführlich im Zusammenhang wiedergegeben und der letzte Abschnitt über den molekularen Magnetismus neu hinzugefügt. Während der Niederschrift erschien die Arbeit von Herrn H. Ebert über die Dissociationswärme in der elektrochemischen Theorie.⁵⁾

1) F. Richarz, Verh. Phys. Ges. Berlin 10, p. 73—79; 1891.

2) F. Richarz, Wiedem. Ann. 48, p. 467—492; 1893.

3) F. Richarz, Wied. Ann. 48, p. 708—716; 1893.

4) E. Wiedemann, Wied. Ann. 10, p. 253, 1860; 18, p. 509, 1863; Ostwald, Allgem. Chemie 2, p. 49.

5) H. Ebert, Wied. Ann. 50, p. 255—260; 1893.

I. Elektrochemische Theorie nach Helmholtz.

Die Helmholtz'sche Form der elektrochemischen Theorie hat folgenden wesentlichen Inhalt.¹⁾

Faraday's Gesetz von der festen elektrolytischen Wirkung lässt sich in Verbindung mit Kekulé's Theorie von der chemischen Valenz dahin zusammenfassen, „dass dieselbe Menge Elektrizität, wenn sie durch einen Elektrolyten fliesst, immer dieselbe Menge von Valenzwerthen an beiden Elektroden entweder frei macht, oder in andere Verbindungen überführt“. Nimmt man die von Herrn Hittorf und Herrn F. Kohlrausch nachgewiesenen Gesetze der Ionenwanderung hinzu, so kann man dem Faraday'schen Gesetze die Form geben: „durch jeden Querschnitt eines Elektrolyten findet immer äquivalente elektrische und chemische Bewegung statt. Genau dieselbe bestimmte Menge, sei es positiver, sei es negativer Elektrizität bewegt sich mit jedem einwerthigen Jon, oder mit jedem Valenzwerth eines mehrwerthigen Jon, und begleitet es unzertrennlich bei allen Bewegungen, die dasselbe durch die Flüssigkeit macht“.

Bei Hinzunahme der Atomtheorie führt dieses Resultat zu einer Folgerung, welche Herr H. v. Helmholtz so ausspricht: „Wenn wir Atome der chemischen Elemente annehmen, so können wir nicht umhin, weiter zu schliessen, dass auch die Elektrizität, positive sowohl wie negative, in bestimmte elementare Quanta getheilt ist, die sich wie Atome der Elektrizität verhalten. Jedes Jon muss, solange es sich in der Flüssigkeit bewegt, mit je einem elektrischen Äquivalent für jeden seiner Valenzwerthe vereinigt bleiben. Nur an den Grenzflächen der Elektroden kann eine Trennung eintreten: wenn dort eine hinreichend grosse elektromotorische

1) Vergl. F. Richarz, l. c. und Naturw. Rundschau 6, Nr. 49 und 50; 1891.

Kraft wirkt, dann können die Ionen ihre bisherige Elektrizität abgeben und elektrisch neutral werden.“

„Wenn die vorher positiv geladenen Atome von Wasserstoff oder irgend einem andern Kation aus ihrer Verbindung ausscheiden und sich gasförmig entwickeln, so ist das entwickelte Gas elektrisch neutral, d. h. es enthält nach der Ausdrucksweise der dualistischen Theorie gleiche Quanta positiver und negativer Elektrizität. Entweder also ist jedes Atom elektrisch neutral, oder je ein Atom, welches positiv beladen bleibt, verbindet sich mit je einem Atom, welches seine positive Ladung mit einer negativen ausgetauscht hat.“

Ohne Kenntniss der Helmholtz'schen Faraday-Rede hat auch Herr E. Budde aus den Gesetzen der Elektrolyse die Folgerung gezogen, dass es ein Minimalquantum der Elektrizität geben müsse und auch bereits den annähernden Werth desselben berechnet.¹⁾ Diese Arbeit ist mir erst nach Publication meiner vorläufigen Mittheilungen bekannt geworden und hat daher leider in diesen noch keine Erwähnung gefunden.

Das Resultat, die elektrische Beladung der Valenzstellen betreffend, gilt zunächst nur für die freien Valenzen der Ionen in Elektrolyten. Aber es sind viele Thatsachen bekannt, welche dafür sprechen, dass die elektrolytische Leitung eine weit mehr verbreitete Eigenschaft ist, als man früher glaubte, dass dieselbe keineswegs ausschliesslich den Säuren und Salzen zukommt. Auch ist dieselbe, wie wir mit Sicherheit wissen, durchaus nicht auf den flüssigen Aggregatzustand beschränkt. Ferner können wir in zahlreichen Fällen aus secundären Prozessen bei der Elektrolyse auf die elektrische Ladung von Valenzen schliessen, welche nicht nothwendig die freien Valenzen eines Ion sind. Aus stark verdünnter Chlorwasserstoffsäure wird an der Anode neben Chlor auch

1) E. Budde, Wied. Ann. 25, p. 562; 1885.

Sauerstoff entwickelt. Entweder ist nun in diesem Falle der Sauerstoff selbst Anion, oder derselbe entsteht secundär durch Einwirkung des Chlors auf das Lösungswasser. In letzterem Falle würden die Chloratome, indem sie mit dem Wasserstoff des Wassers neue Chlorwasserstoffsäure bilden, ihre ursprüngliche negative Ladung behalten, so dass also der neutral entweichende Sauerstoff die entsprechenden Aequivalente negativer Ladung an die Anode abgeben müsste. Auf jeden Fall können wir schliessen, dass auch in den Wassermolekeln, welche bei der Elektrolyse, wenigstens der concentrirten Chlorwasserstoffsäure, gewiss nicht betheiligt sind, der Sauerstoff negative Ladung besitzt. In derselben Weise kommt man für viele andere Fälle zu der sicheren Folgerung, dass auch andere Valenzen die elektrische Ladung besitzen als die freien Jonenvalenzen. Jedes Atom oder jede Atomgruppe, welche bei einem secundären Process an die Stelle eines Jons treten kann, muss für jede Valenz mit einem elektrischen Elementarquantum beladen sein.

Es bleibt zunächst eine offene Frage, ob bei der elektrolytischen Ausscheidung freier neutraler Molekeln die Neutralisation so zu denken ist, dass jedes einzelne Atom des Jons neutralisirt wird; oder ob dieselbe in der Weise geschieht, dass beispielsweise beim Wasserstoff ein Atom sein positives Elementarquantum an die Kathode abgibt, dafür ein negatives empfängt, und sich mit einem anderen Atom, welches seine positive Ladung behalten hat, zu einer als Ganzes neutralen Molekel vereinigt. Herr von Helmholtz spricht sich für die letztere Alternative aus, welche zugleich mit der aus Avogadros Gesetz gezogenen Folgerung übereinstimmt, dass die Molekeln des freien Wasserstoffs aus je zwei Atomen zusammengesetzt sind.

Dass Atome derselben Art, wie nach dieser Ansicht bei den Gasen die beiden Atome einer Molekel, Ladungen entgegengesetzter Art besitzen können, folgt in anderen Fällen

mit Sicherheit aus elektrolytischen Processen. So ist der Schwefel in den Schwefelmetallen Anion, also negativ geladen; in Schwefelsäure muss er aber positiv geladen sein, da er bei der Elektrolyse concentrirter Schwefelsäure an der Kathode abgeschieden wird — ob dies durch einen primären oder einen secundären Process geschieht, kommt, wie oben auseinandergesetzt, dabei nicht in Betracht. Analog können wir auch für den Stickstoff schliessen; man muss annehmen, dass in der Stickstoffwasserstoffsäure N_3H die freie Valenz der Gruppe N_3 als diejenige eines Anion negativ geladen sei; dagegen bei der Elektrolyse von Ammoniaksalzen und salpetersauren Salzen wird unter Umständen freier Stickstoff an der Kathode abgeschieden; also ist in diesen Verbindungen wenigstens ein Theil seiner Valenzwerthe positiv geladen.

Zu der Anschauung, dass von den beiden Atomen, welche die Molekel eines Gases bilden, das eine positiv, das andere negativ elektrisch sei, ist auf ganz anderem Wege auch Herr W. Giese,¹⁾ sowie später auch Herr A. Schuster²⁾ gelangt, welche annehmen, dass unter dem Einflusse elektrischer Kräfte die beiden entgegengesetzt geladenen Atome getrennt werden und als Ionen die Leitung der Elektrizität in Gasen ermöglichen. Diese Annahme hat durch die Versuche der beiden genannten und anderer Physiker³⁾ einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit erlangt.

Aus den oben angeführten Betrachtungen gelangt Herr von Helmholtz zu dem Schlusse, dass nicht nur bei den

1) W. Giese, Wied. Ann. 17, p. 538, 1882; 38, p. 403, 1889.

2) A. Schuster, Proc. Roy Soc. London 37, p. 317, 1884; 1887 Nr. 256; 1890 Nr. 291 p. 526.

3) J. J. Thomson, Phil. Mag. 15, p. 432, 1883; 29, p. 358, 441, 1890; 36, p. 313, 1893. Rob. v. Helmholtz, Wied. Ann. 32, p. 1, 1887. Rob. v. Helmholtz und F. Richarz, Wied. Ann. 40, p. 161, 1890. E. Wiedemann und H. Ebert, Wied. Ann. 35, p. 209, 1888. J. Elster und H. Geitel, Wied. Ann. 37, p. 325 ff., 1889; 39, p. 330, 331, 1890. C. Ludeking, Phil. Mag. 33, p. 521, 1892.

Jonen, sondern ganz allgemein jeder Valenzwerth eines Atoms mit je einem Elementarquantum entweder positiver oder negativer Elektricität beladen sei.

Weiterhin schliesst Herr von Helmholtz aus Betrachtung der Arbeitsleistungen bei der Elektrolyse, dass die Elementarquantum der beiden Elektricitäten $+\epsilon$ und $-\epsilon$, mit verschiedener Kraft von verschiedenen Atomen (vielleicht auch von den verschiedenen Verbindungsstellen eines einzelnen multivalenten Atoms) angezogen werden. Wasserstoff und die Metalle müssen stärkere Anziehung für $+\epsilon$, schwächere für $-\epsilon$ haben; umgekehrt Sauerstoff und die Halogene.

Eine solche, für verschiedene Substanzen und für die beiden Elektricitäten verschiedene Anziehung zwischen ponderabler Materie und Elektricität ist keine ad hoc gemachte Hypothese, sondern muss auch angenommen werden zur Erklärung von Volta's Fundamentalversuch über die Scheidung der Elektricitäten beim Contact heterogener Körper. Aus der Verschiedenheit der Anziehungen für die beiden Elektricitäten ergibt sich, dass unter Leistung positiver Arbeit, welche als abgegebene Wärmemenge erscheinen kann, eine positiv beladene Sauerstoffvalenz ihre Ladung gegen eine negative auszutauschen vermag. Hieraus hat Herr von Helmholtz¹⁾ das Zustandekommen der Convectionsströme in sauerstoffhaltigen verdünnten Säuren erklärt; weiterhin habe ich gezeigt,²⁾ wie jener Umstand ebenfalls eine vollständige Aufklärung darbietet für das verschiedene Verhalten der beiden Gruppen von Superoxyden, welche Schönbein unter den Namen „Ozonide“ und „Antozonide“ unterschied.

Die von Berzelius behauptete und auch von Faraday angenommene Identität der chemischen Verwandtschaft und

1) H. von Helmholtz, Ber. d. Berl. Akad. 1873, p. 587; 1880, p. 285; 1883, p. 662; Pogg. Ann. 150, p. 483, 1873; Wied. Ann. 11, p. 737, 1880. Wissenschaftliche Abhandl. 1, p. 830, 917.

2) F. Richarz, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 21, p. 1675, 1888.

der Elektrizität spricht Herr von Helmholtz auf Grund der entwickelten Schlussfolgerungen dahin aus, dass wenigstens die „bei weitem mächtigsten unter den chemischen Kräften elektrischen Ursprungs sind. Die Atome haften an ihren elektrischen Ladungen und die einander entgegengesetzten Ladungen wieder aneinander“. Wenn jede Valenz mit einem Elementarquantum entweder von $+E$ oder von $-E$ beladen ist, so können elektrisch neutrale Verbindungen nur hergestellt werden, wenn jede positiv beladene Valenzstelle sich mit je einer negativ beladenen verbindet. „Daraus folgt dann unmittelbar, dass jede Verwandtschaftseinheit eines Atoms nothwendig mit einer und nur mit einer solchen Einheit eines anderen Atoms verknüpft sein muss. Dies ist in der That die wesentliche Behauptung der Valenztheorie der modernen Chemie.“

So würde sich in einfachster Weise Kekulé's Verkettung der Atome durch die Verbindung ihrer Valenzwerthe ergeben, wie sie in den typischen Verbindungen gefunden wird. Elektrolyte aber gehören stets zu den typischen Verbindungen. Anders würde es sich verhalten mit den losen molecularen Aggregaten, welche nicht mit Valenzwerthen an einander geknüpft sind, z. B. der Bindung von Krystallwasser; ihre Bestandtheile können nicht durch elektrische Kräfte von einander getrennt werden; dieselben werden also auch nicht durch elektrische Kräfte verbunden, sondern anders geartete Molecularkräfte müssen zwischen ihnen wirksam sein.

Herr von Helmholtz hat sich bei seinen Folgerungen und Anschauungen der Sprache der alten dualistischen Theorie bedient; gerade in ihr lassen sich die quantitativen Beziehungen bei der Elektrolyse am leichtesten und bestimmtesten ausdrücken.

Sind die Schlüsse in der Sprache der einen Theorie consequent durchgeführt, so ist der Ausdruck derselben Schlussreihe in der Sprache einer anderen Theorie wie eine Ueber-

setzung: der wesentliche Inhalt bleibt davon unberührt. Insbesondere ist hervorzuheben, dass alle auf Grund feststehender Thatsachen angestellten Berechnungen mechanischer Grössen, wie der Anziehung zwischen Elektrizitätsmengen, der Arbeit bei ihrer Trennung u. s. w. von der Sprache der Theorie unberührt bleiben, in welcher der Zusammenhang der Thatsachen bildlich ausgedrückt wird.

II. Aus der kinetischen Gastheorie entnommene Voraussetzungen.

In die Berechnung des elektrischen Elementarquantums geht aus der kinetischen Gastheorie die Zahl der Molekeln in 1 ccm Gas ein. Man muss sich darüber klar sein, mit wie geringer Sicherheit diese Zahl bekannt ist. Ihre Berechnung ist bekanntlich zuerst aufgeführt von Herrn Van der Waals.¹⁾ Die zu Grunde liegenden Gleichungen sind nach der „kinetischen Theorie der Gase“ von Herrn O. E. Meyer, pag. 228—230, folgende:

Es sei L die mittlere molekulare Weglänge, λ die Kante des einer Molekel zukommenden Elementarwürfels, ϱ der von Clausius eingeführte „Radius der Wirkungssphäre“. Dann ist in erster Annäherung

$$L = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\lambda^3}{\pi \varrho^2}$$

Eine zweite Beziehung geht aus von dem wahren Volumen b der Molekeln in der Zustandsgleichung von Herrn Van der Waals. Der Werth von b gilt, wie diese Zustandsgleichung, für die Masseneinheit des betrachteten Gases. O. E. Meyer findet dann aus der Verkleinerung, welche an

1) J. D. van der Waals, Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, deutsch von Roth, Leipzig 1881, Beibl. z. Wied. Ann. 1, p. 10, 1877. Rühlmann, Mechan. Wärmeth. II, p. 244.

dem Werthe von L bei einer zweiten Annäherung anzubringen ist:

$$b = \frac{2\sqrt{2}}{3} \mathfrak{N} \pi q^3$$

wo $\mathfrak{N}$ die Zahl der Molekeln in der Masseneinheit ist. Multiplizire die beiden Gleichungen mit einander und beachte, dass $\mathfrak{N} \lambda^3 = v$, dem scheinbaren Volumen, welches die Masseneinheit des Gases als Ganzes einnimmt, ist, so ergibt sich

$$q = \frac{3b}{2v} L$$

Es soll bei Anwendung dieser Gleichung stets eine Atmosphäre als Druckeinheit, und das Volumen v der Masseneinheit beim Druck 1 und der Temperatur 0° als Volumeneinheit gewählt werden. Die von Van der Waals angegebenen Zahlenwerthe für b gelten meist für diese Einheiten. Einige seiner b sind aber für 1 m Quecksilber als Druckeinheit angegeben; die zugehörige Ausnahmsvolumeneinheit ist also das 0,76 fache unserer gewöhnlichen; und da b ein seinem Wesen nach constantes Volumen bedeutet, betragen die Ausnahms-Zahlenwerthe von b das $1/0,76$ fache derjenigen für die gewöhnliche Einheit; zur Reduction auf unsere obigen, gewöhnlichen Einheiten sind jene Ausnahms-Zahlenwerthe von b daher mit 0,76 zu multipliciren.¹⁾

Wird nach dieser Reduction die Formel für q bei einem Gase angewandt, und wird $p = 1$ Atmosphäre, die Temperatur $= 0^\circ$ genommen, so wird $v = 1$, und für L ist der Werth L_0 bei 0° zu nehmen; also

1) Die obigen Betrachtungen führen mit Uebergang der letzten Gleichungen auf Seite 229 bei O. E. Meyer für q unmittelbar zu obiger Schlussformel, welche im Wesentlichen mit den ersten Gleichungen auf Seite 230 ebenda übereinstimmt, in der Form aber, insbesondere bezüglich der Dimensionen vielleicht übersichtlicher ist.

$$q = \frac{3}{2} b L_0$$

Für L_0 sind die Werthe genommen, welche aus den für 0° geltenden Reibungscoefficienten η_0 nach den Beobachtungen von Herrn von Obermayer¹⁾ folgen. Dieselben sind in der unten stehenden Tabelle angegeben; aus η_0 ist die Weglänge nach der Formel

$$L_0 = \frac{\eta_0}{0,318 \cdot \mu \cdot \Omega}$$

berechnet,²⁾ wo μ die Dichtigkeit, Ω der Maxwell'sche Mittelwerth der Molekulargeschwindigkeit ist. Die bei Wasserdampf unten angegebene Zahl für η_0 ist den Beobachtungen der Herren Kundt und Warburg³⁾ entnommen.

Die Herkunft der Werthe von b ist in der unten angegebenen Tabelle jedesmal einzeln aufgeführt; wenn verschiedene Beobachtungen bezw. Berechnungen für ein und dasselbe Gas erheblich verschiedene Werthe ergeben haben, sind die Extreme, sonst das Mittel angegeben.

q , der „Radius der Wirkungssphäre“, wird gleich dem Durchmesser der als starre Kugel gedachten Molekel angenommen, also deren Querschnitt $q = \frac{q^2 \pi}{4}$. Die Summe Q_0 aller Molekularquerschnitte in 1 ccm bei 0° und Atmosphärendruck ergibt sich aus der Weglänge L_0 nach der Formel⁴⁾: $Q_0 = \frac{1}{4 \sqrt{2} L_0}$. Endlich wird dann $\frac{Q_0}{q}$ die Zahl

1) v. Obermayer, Carls Rep. 13, p. 156, 1877.

2) O. E. Meyer, l. c., pag. 323.

3) Kundt u. Warburg, Pogg. Ann. 155, p. 540, 1876; O. E. Meyer, l. c., p. 141, 142. Der Werth η ist auf 0° reducirt unter der Annahme, dass der Reibungscoefficient für Wasserdampf wie für andere der Condensation nahe Gase der absoluten Temperatur proportional sei. (O. E. Meyer, p. 159.)

4) O. E. Meyer, l. c., p. 206.

der Molekeln in 1 cm Gas bei 0° und Atmosphärendruck. Die Resultate, stets in C. G. S.-Einheiten angegeben, sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

	η_0	I_{∞}	Q_0	b	ϱ	$N = \frac{Q_0}{q}$
Luft	1677	912	19400	0,0025 ¹⁾	3,42	21
Stickstoff . . .	1659	918	19200	0,00176 ²⁾	2,42	42
Wasserstoff . .	861	1783	9900	0,0024 ²⁾	6,42	3*
				0,00049 ³⁾	1,31	73
Kohlensäure . .	1383	613	28800	0,0028 ⁴⁾	2,58	55
				0,00059 ²⁾	0,54	1252*
Stickoxydul . .	1353	598	29500	0,00191 ⁵⁾	1,71	128
Aethylen . . .	922	508	34800	0,0025 ⁶⁾	1,91	121
Wasserdampf . .	909	628	28100	0,00105 ⁷⁾	0,99	365
Schweflige Säure	1225	444	39800	0,00249 ⁸⁾	1,66	184
Chloräthyl . . .	889	325	54400	0,00397 ⁸⁾	1,94	184
Chlorwasserstoff .	1379	672	26300	0,00173 ⁸⁾	1,74	110
	10^{-7}	10^{-8} cm	cm ²		10^{-8} cm	10^{18}

Die Werthe von ϱ sind nicht sehr voneinander verschieden, obwohl die Zahl der Atome in einer Molekel zwischen 2 und 8 (bei C_2H_5Cl) beträgt; auch sind die Werthe von ϱ ganz ähnlich den aus anderen Ueberlegungen erschlossenen. (Vgl. O. E. Meyer § 102, § 107.) Allgemein kann der Durchmesser eines Moleküls etwa von der Grössenordnung 10^{-8} cm angesehen werden; die obigen Zahlen liegen zwischen dem 6fachen und der Hälfte dieses Werthes.

Die Zahlen für N gruppiren sich zwar ersichtlich um ein Mittel, welches etwa 10^{20} beträgt; sie liegen aber bis zum 12fachen und $1/30$ dieses Werthes, entsprechen also sehr

1) Van der Waals-Roth, l. c., p. 72; und Berechnung von O. E. Meyer, l. c., p. 74. — 2) O. E. Meyer, l. c., p. 74. — 3) Van der Waals-Roth, l. c., p. 99. — 4) Ebd. p. 74, 81, 85, 94, 136. — 5) Ebd. p. 84, 136. — 6) Ebd. p. 86, 101, 136. — 7) Ebd. p. 135. — 8) Ebd. p. 136.

wenig Avogadros Regel.¹⁾ Das liegt gewiss nicht lediglich an der Unsicherheit der in die Rechnung eingehenden Beobachtungen, sondern an den Prinzipien der ganzen Ueberlegungen über den „Radius der Wirkungssphäre“, über die Art wie die räumliche Ausdehnung der Molekeln in die Weglänge und in die Zustandsgleichung eingeht u. s. w., Ueberlegungen, die man aber vorläufig mit der ihnen anhaftenden Unsicherheit hinnehmen muss, will man nicht überhaupt das intellektuelle Opfer eines Verzichtes auf derartige Speculationen bringen; wenn man nur jederzeit ihrer grossen Unsicherheit eingedenk bleibt.

III. Berechnung des elektrischen Elementarquantums.

Die folgende Rechnung knüpft an die „Berechnung der elektrostatischen Wirkung der elektrolytischen Ladungen von 1 Milligramm Wasser“ an, welche Herr von Helmholtz im Anhang I zur Faraday-Rede gegeben hat.

Nach den neuesten Bestimmungen von F. und W. Kohlrausch²⁾ scheidet 1 Ampère in 1 sec 0,1740 ccm Knallgas, also 0,1160 ccm Wasserstoff von 0° und Atmosphärendruck aus. Die in 1 sec von der Intensität 1 Ampère durch einen Querschnitt des Stromes transportirte Elektrizitätsmenge ist gleich 10^{-1} elektromagnetischen, oder gleich $3 \cdot 10^9$ elektrostatischen C.G.S.-Einheiten. Davon fliesst die Hälfte als positive Elektrizität in der einen, die Hälfte als negative in der anderen Richtung. Als den betrachteten Querschnitt

1) Die extremen Werthe für N , welche in der Tabelle mit * bezeichnet sind, gehen übrigens aus einer Berechnungsweise hervor, bei welcher nur die Abweichung für Wasserstoff und Kohlensäure vom Boyle-Mariotte'schen Gesetz berücksichtigt, während die anderen, dem Mittel näheren Werthe für dieselben Gase aus den Abweichungen auch vom Gay-Lussac'schen Gesetze abgeleitet sind. Vgl. O. E. Meyer, l. c., pag. 74, 230.

2) F. und W. Kohlrausch, Wiedem. Ann. XXVII, p. 59, 1886.

nehmen wir die Kathode. Die sämtlichen als Kation vorhandenen *H*-Atome sind ursprünglich positiv beladen. Von denjenigen, welche als neutrales Gas entweichen, gibt die Hälfte bei der Elektrolyse die positive Ladung an die Kathode ab, erhält dafür negative Ladung und vereinigt sich mit der anderen Hälfte, welche ihre positive Ladung behalten hat, zu Molekeln, welche je ein positives und je ein negatives Atom enthalten. Hieraus und aus den obigen Zahlenangaben folgt, dass in 0,1160 ccm Wasserstoffgas die gesammte Ladung der positiven beziehungsweise der negativen Atome $15 \cdot 10^8$ positive beziehungsweise negative elektrostatische C. G. S.-Einheiten beträgt. Nennen wir *E* den absoluten Werth der Ladung einer Art, welche in 1 ccm Wasserstoff bei 0° und Atmosphärendruck vorhanden ist, so folgt

$$E = 129 \cdot 10^8 \text{ cm}^{\frac{3}{2}} \text{ g}^{\frac{1}{2}} \text{ sec}^{-1} \text{ pro ccm.}$$

Für ein Gas, dessen Molekeln aus 2 zweiwerthigen oder dreiwertigen Atomen bestehen, z. B. für Sauerstoff und Stickstoff, hat *E* den zweifachen und dreifachen Werth.

An die erste Ausführung dieser Rechnung hatte ich die Beantwortung der Frage angeknüpft, ob die elektrolytische Leitung in einem Gase durch die Ionenladungen auch bei den stärksten Verdünnungsgraden noch leicht vorstellbar erscheine.¹⁾ Die stärkste Verdünnung, welche mit Toepler-Hagen'schen Quecksilberluftpumpen erreicht wird, beträgt etwa ein Hundert Milliontel Atmosphäre.²⁾ Dabei kommen also auf 1 ccm Wasserstoff noch 129 elektrostatische Einheiten positiver und negativer Elektrizität und entsprechend das Doppelte bezw. Dreifache für Sauerstoff resp. Stickstoff.

1) F. Richarz, Sitzber. Niederrh. Ges. Bonn. 47, p. 114, 1. December 1890. Vergl. H. Ebert und E. Wiedemann, Wied. Ann. 50, p. 28/30, 1893.

2) E. B. Hagen, Wied. Ann. 12, p. 438, 1881. A. Raps, Wied. Ann. 48, p. 379, 1893.

Eine Kugel von 1 cm Halbmesser auf ein Potential von 300 Volt geladen, enthält eine elektrostatische Mengeneinheit. Ein schneller Uebergang einer solchen Ladung von der Kugel in das Gas würde also auch bei den grössten herstellbaren Verdünnungen für die Vorstellung keine Schwierigkeit machen.

Aus der oben berechneten elektrischen Gesamtladung einer Art E , welche in 1 ccm Wasserstoffgas vorhanden ist, und aus der Zahl N der Molekeln ergibt sich eine angenäherte Berechnung der Ladung einer Valenzstelle. Die Unsicherheit dieser und aller analogen Berechnungen soll nach dem Vorgange von Herrn A. P. Chattock (siehe Citat pag. 38) durch das Zeichen $\approx$ statt des Gleichheitszeichens angedeutet werden. Für $N \approx 10^{20}$ wird das Helmholtz'sche Elementarquantum

$$\epsilon = \frac{E}{N} \approx 129 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^{\frac{1}{2}} \text{ g}^{\frac{1}{2}} \text{ sec}^{-1}$$

Herr E. Budde findet $510 \cdot 10^{-12}$ C.G.S.; G. J. Stoney¹⁾ $30 \cdot 10^{-12}$ C.G.S. Nach den früheren Ausführungen würden die extremsten der in der Tabelle auf Seite 14 vorkommenden Werthe von N für das Elementarquantum Abweichungen bis zum 30 fachen und bis zu einem Zwölftel von dem oben angegebenen mittleren Werthe ergeben.

IV. Grössenverhältniss von Gravitation, elektrostatischen und elektrodynamischen Kräften zwischen den Atomen einer Molekel.

Herr von Helmholtz hat in der Faraday-Rede bereits gezeigt, dass die elektrolytischen Ladungen von Wasserstoff und Sauerstoff im Wasser, wenn seine beiden chemischen Bestandtheile ohne ihre Ladungen zu verlieren von einander getrennt werden könnten, eine Anziehung auf einander aus-

1) G. J. Stoney, Trans. Royal Dublin Soc., (2), 4, p. 563—608, 1891.
1894. Math.-phys. Cl. 1.

üben würden, welche der gegenseitigen Gravitation ihrer ponderablen Träger um das 400,000 Billionenfache überlegen wäre.¹⁾ Da beide Arten von Kräften dem Newton'schen Gesetze gehorchen, kann man die Vergleichung beider Kräfte unabhängig von der Entfernung und Masse machen. Diesen Schluss können wir also auch unmittelbar übertragen auf die beiden Atome einer Molekel. Wenn nun auch dabei die Voraussetzung nicht erfüllt ist, dass die beiden Atome gegenüber ihrer Entfernung als Punkte zu betrachten sind, so werden doch die elektrischen Ladungen ihren Sitz an den einander zugekehrten Seiten der Atome haben und also a fortiori die Anziehung der elektrischen Ladungen sehr viel grösser sein, als die Gravitation der beiden Atome auf einander.

In Folge der Wärmebewegung werden aber die Valenzladungen der beiden Atome einer Molekel auch elektrodynamische Kräfte auf einander ausüben können. Im gasförmigen Zustande wird die Molekel als Ganzes eine fortschreitende Bewegung haben, deren Geschwindigkeit mit u bezeichnet werde; ausserdem wird die Molekel Drehung um den Schwerpunkt ausführen, wobei noch der Abstand der beiden Atome veränderlich sein kann. Unter vereinfachenden Annahmen ist leicht zu zeigen, dass die elektrodynamische Kraft der sich bewegenden Valenzladungen gegen die elektrostatischen ausserordentlich klein ist.

Die beiden Atome sollen gleiche Masse haben; sie sollen mit ihren Ladungen e als punktförmig angenommen werden; die innere Molekularbewegung soll in einer Umlagerung des gemeinschaftlichen Schwerpunktes mit constanter Geschwindigkeit c bestehen. Die elektrodynamische Wirkung, die theils von der fortschreitenden Bewegung, theils von der inneren Kreisbewegung herrührt, ist nach einem der elektrodynamischen Grundgesetze zu berechnen. Weber's Gesetz gibt

1) H. von Helmholtz, Vorträge und Reden II, p. 317.

keine Wirkung. Die Grundgesetze von Riemann und Clausius ergeben eine solche in Richtung der Verbindungslinie; bezeichnen wir mit r den Abstand der beiden Atome, mit v die Lichtgeschwindigkeit, so ergibt sich für die elektrische Gesamtkraft stets ein Ausdruck von der Form

$$\frac{e^2}{r^2} \left(1 + n \frac{u^2}{v^2} \right)$$

Für die innere Kreisbewegung ist c statt u zu setzen; n ist ein Zahlenfactor, der für die beiden Grundgesetze resp. für die beiden Bewegungsarten verschiedene, zwischen -4 und $+4$ liegende Werthe hat; die elektrodynamische Wirkung wird zu vernachlässigen sein, wenn u und c klein sind gegen $v = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm sec}^{-1}$.

Was zunächst u betrifft, so ist sein Mittelwerth aus der kinetischen Gastheorie bekannt;¹⁾ derselbe ist am grössten für Wasserstoff $= 1,7 \cdot 10^5 \text{ cm sec}^{-1}$, also in der That klein gegen v . Für c erhalten wir einen Anhalt aus der Theorie des Wärmegleichgewichts zwischen mehratomigen Gasmolekeln von Herrn Boltzmann.²⁾ Nach derselben ist die mittlere lebendige Kraft L_a der fortschreitenden Bewegung einer Molekel gleich der gesammten mittleren lebendigen Kraft l eines Atoms. Nenne ich noch die mittlere lebendige Kraft der inneren Bewegung in der Molekel L_i , so ist die gesammte lebendige Kraft einer Molekel $= L_a + L_i$, und bei einer zweiatomigen Molekel der auf ein Atom entfallende Antheil

$$l = \frac{(L_a + L_i)}{2}$$

Aus Boltzmann's Resultat $l = L_a$ folgt daher

$$L_i = L_a$$

1) O. E. Meyer, kinet. Gastheorie, p. 45.

2) L. Boltzmann, Sitzber. der Wiener Akad. mathem. Cl. 63, p. 417, 1871.

Geschieht, wie zur Vereinfachung angenommen werden musste, die fortschreitende Bewegung mit der constanten Geschwindigkeit u , die innere Kreisbewegung mit der constanten linearen Geschwindigkeit c , so ist also $c = u$. Auch c ist mithin klein gegen die Lichtgeschwindigkeit v , und unter den vereinfachenden Annahmen jede elektrodynamische Wirkung der bewegten Valenzladungen aufeinander zu vernachlässigen. Wenn nun auch die Voraussetzungen nicht erfüllt sind, dass erstens die Atome und ihre Ladungen als punktförmig anzusehen sind, zweitens dass die intramolekulare Bewegung der Atome in Umkreisung des Schwerpunktes besteht, so wird dadurch doch nicht die Grössenordnung im Verhältnisse von elektrostatischer und elektrodynamischer Kraft geändert werden. Wir werden also letztere ebenso wie die Gravitation gegenüber der ersteren Kraft vernachlässigen können.

Ueber andere Kräfte ausser den elektrischen und der Gravitation, welche zwischen den Atomen einer Molekel thätig sein könnten, wissen wir nichts Sicheres. Wir wollen daher im Folgenden für einige Fälle, in welchen ein Vergleich mit anderen experimentellen Daten zu Gebote steht, zusehen, zu welchen Folgerungen die Annahme führt, dass die elektrostatischen Kräfte der Ladungen der Valenzstellen die einzigen zwischen 2 Atomen einer Molekel wirksamen Kräfte seien.

V. Die Dissociationswärme einer aus 2 Atomen bestehenden Molekel.

Die Wärmeentwicklung bei chemischen Prozessen wird im Sinne der Helmholtz'schen elektrochemischen Theorie vornehmlich durch die Verschiedenheit der Anziehung der Valenzstellen für die beiden Arten der Elektrizität bedingt sein. Betrachten wir z. B. die Bildung von Chlorwasserstoff aus Chlorknallgas. Aus den neutralen Molekeln ($H +$) ($- H$)

und $(Cl +) (- Cl)$ gehen schliesslich die Molekeln $(H +) (- Cl)$ hervor. Die erste Phase des Prozesses ist die Trennung der zu je zweien verbundenen Wasserstoff- und Chloratome. Dabei leistet die Anziehung der beiden entgegengesetzten Ladungen negative Arbeit. Die zweite Phase besteht darin, dass die negative Hälfte der H -Atome ihre schwach festgehaltene negative Ladung an Cl -Atome abgeben und dafür die stärker angezogene positive Ladung erhalten, während die Hälfte der Cl -Atome ihre schwach festgehaltene $+ \epsilon$ abgeben und dafür die stärker angezogene $- \epsilon$ erhalten. Das Resultat dieses Austausches ist also, dass alle H -Atome positiv und alle Cl -Atome negativ beladen sind und offenbar leisten bei diesem Austausch die Anziehungskräfte zwischen den ponderablen Atomen und den Elektrizitäten positive Arbeit. Die dritte Phase des Processes ist die Vereinigung je eines $(H +)$ mit einem $(- Cl)$ Atom zu neutralen Salzsäure-Molekeln. Hierbei leistet die Anziehung der beiden Ladungen positive Arbeit. Die Arbeitsleistungen während der ersten und dritten Phase werden annähernd gleich und entgegengesetzt sein, so dass die chemische Wärmeentwicklung hauptsächlich durch die zweite Phase, also durch die Verschiedenheit der Anziehungskraft ein und derselben Valenzstelle für die beiden Arten der Elektrizität gegeben ist.

Ganz anders verhält es sich bei der Dissociation eines Gases. Die neutralen Molekeln $(X +) (- X)$, welche durch eine Bindung zusammenhaften, sollen bei höherer Temperatur in die beiden isolirten Atome zerfallen. Wenn die Anziehung der beiden Ladungen die einzige zwischen den Atomen wirksame Kraft ist, würde die negative Arbeit derselben wesentlich die Wärmeabsorption bei der Dissociation bedingen. In Bezug auf die zuzuführende Energie ist ausser der von den Kräften geleisteten Arbeit noch zu berücksichtigen, welchen Inhalt an lebendiger Kraft das dissociirte Gas einerseits und

das nicht dissociirte Gas andererseits besitzen. Wir gehen aus von dem dissociirten Gase. Das Volumen soll constant sein, so dass äussere Arbeit nicht geleistet wird. Wir denken uns das dissociirte Gas abgekühlt bis auf eine Temperatur, bei welcher die Vereinigung aller Atome zu zweien eintreten kann, denken uns aber zunächst das Gas bei dieser Temperatur noch dissociirt. Dann soll die Association eintreten und nach derselben das Gas wieder auf die vorherige Temperatur gebracht werden. Die hierbei zu entziehende Wärmemenge ist die „Dissociationswärme“. Der Gesammtinhalt an lebendiger Kraft ist vor und nach der Association derselbe; dies folgt unmittelbar daraus, dass bei derselben Temperatur der Mittelwerth der gesammten lebendigen Kraft je eines Atoms, auch bei verschiedenen Gasen, stets denselben Werth hat, einerlei ob die Atome isolirt oder zu Molekeln verbunden sind. Da also der Inhalt an lebendiger Kraft ungeändert bleibt, ist die Dissociationswärme gleich der Veränderung der potentiellen Energie, oder gleich der Arbeit der Kräfte, welche die beiden Atome einer Molekel auf einander ausüben.

Diese Anziehung soll nun nach unserer Annahme durch die elektrostatische Kraft der Valenzladungen gegeben sein. Wenn diese wieder als punktförmig angenommen werden und im Zustande der Association sich im Abstände r von einander befinden, so ist die Arbeit bei der Annäherung aus unendlicher Entfernung nach der Bezeichnung unserer früheren Gleichungen für eine Molekel

$$\text{gleich } \frac{\epsilon^2}{r}$$

Bezeichnen wir den Mittelwerth einer Grösse x wie üblich durch $\bar{x}$, so wird dieselbe Arbeit für alle N -Molekeln in einem Cubikcentimeter

$$W = N\epsilon^2 \frac{1}{r}$$

Das einem Doppelstern vergleichbare System der sich

um einander bewegendenden beiden Atome wird in Bezug auf die Raumerfüllung bei den Zusammenstößen der Molekel sich ähnlich verhalten wie eine Kugel, deren Durchmesser gleich ist dem mittleren Abstände der beiden Atome;¹⁾ $\bar{r}$ kann gleich dem Molekulardurchmesser ϱ von Seite 14 genommen werden. Wenn ferner grosse Abweichungen des Momentanwerthes r vom Mittelwerthe $\bar{r}$ nur sehr selten vorkommen, so kann auch ohne Fehler der Grössenordnung $\frac{1}{r} \approx \frac{1}{\bar{r}} \approx \frac{1}{\varrho}$ gesetzt werden. Dass diese Voraussetzung erfüllt ist, ist schon von vornherein plausibel; es folgt aber auch aus Herrn Boltzmann's kinetischer Theorie mehratomiger Gase. Nach derselben ist für ein Atom bei gegebener Lage und gegebener lebendiger Kraft jede Richtung gleich wahrscheinlich.²⁾ Daraus folgt für eine aus 2 Atomen bestehende Molekel, dass eine Bewegungsrichtung, welche zu der Verbindungslinie der beiden Atome nahe senkrecht ist, sehr viel häufiger vorkommt als jede andere und dass die Häufigkeit abnimmt bis zur Bewegungsrichtung in der Verbindungslinie selbst. Z. B. verhält sich die Wahrscheinlichkeit einer Bewegungsrichtung, welche mit der Verbindungslinie der beiden Atome einen Winkel von 89° bis 90° einschliesst, zu der Wahrscheinlichkeit einer solchen in einem Winkel von 0° bis 1° ebenso wie auf der Erdkugel der Flächeninhalt der äquatorialen Zone von 0° bis 1° geogr. Breite zu der Polarkappe von 89° bis 90° Breite. Wenn nun die der tangentialen nahe Bewegungsrichtung an Häufigkeit so sehr überwiegt, so muss die Bahn der nach unserer Annahme unter dem Einflusse einer Newton'schen Kraft sich in einander bewegendenden Atome sehr viel häufiger eine nahezu kreisförmige, d. h. elliptische mit geringer Excentri-

1) Vergl. O. E. Meyer, kinet. Gastheorie, pag. 213.

2) L. Boltzmann, l. c., p. 416.

cität, als eine gestreckte von grosser Excentricität sein.¹⁾ Dann ist auch die Voraussetzung erfüllt, dass die Momentanwerthe von r sehr selten weit vom Mittelwerth $\bar{r}$ abweichen, und es kann also $\frac{1}{r} \approx \frac{1}{\bar{r}}$ gesetzt werden.

Dies eingesetzt wird die Gleichung für die Dissociationswärme

$$Wq \approx N\epsilon^2$$

Die Dissociationswärme W ist für einige dem theoretisch betrachteten Falle entsprechende Gase bekannt; werden für q , N , ϵ ferner ihre im Früheren angenommenen Werthe gesetzt, so lässt sich unsere Gleichung controliren; dass dieselbe für Untersalpetersäure und Joddampf der Grössenordnung nach erfüllt ist, habe ich bereits früher bestätigt.²⁾

Der Vorgang der Dissociation von Untersalpetersäure N_2O_4 zu $2NO_2$ ist für uns vollkommen analog der Dissociation von 2 Atomen, die mit einer Bindung verknüpft sind; denn die einwerthige Gruppe $—N \begin{smallmatrix} \text{III} & 0 \\ & \diagdown \\ & 1 \\ & \diagup \\ & 0 \end{smallmatrix}$ oder $—N \begin{smallmatrix} \text{V} & 0 \\ & \diagdown \\ & 1 \\ & \diagup \\ & 0 \end{smallmatrix}$ spielt bei derselben vollkommen die Rolle eines Atoms.

1) Vorstehende Ueberlegung lässt sich analytisch durchführen; vergl. Verhdlg. d. Phys. Ges. Berlin, 10, p. 76, 77; 26. Juni 1891. Es ergibt sich ein Resultat von der Form $\frac{1}{r} = \frac{q}{\bar{r}}$. Der Faktor q , nahe = 1, kommt bei der Unsicherheit der anderen Ueberlegungen nicht in Betracht.

2) F. Richarz, Sitzber. d. Niederrh. Ges. 48, p. 25, 26; 12. Jan. 1891. Verhdlg. d. Phys. Ges. Berlin, 10, p. 73—79, 1891. Die Literatur über die Messungen der Dissociationswärme siehe daselbst, und Wied. Ann. 48, p. 491/492, 1893. — Welche von den 4 Grössen W , q , N , ϵ man vermöge meiner obigen Gleichung aus den 3 übrigen berechnet, um den so berechneten Werth mit dem direct beobachteten zu vergleichen, ist selbstverständlich gleichgültig. In meiner ersten Publication hatte ich q gewählt, in der zweitgenannten ϵ ; Herr Ebert führt die Rechnung für W durch. (Wied. Ann. 50, p. 255—260, 1893.)

Aus den Versuchen von Berthelot und Ogier ergibt sich für Untersalpetersäure (bezogen auf die in 1 ccm bei 0° und Atmosphärendruck enthaltene Masse):

$$W = 25 \cdot 10^6 \text{ Erg pro ccm.}$$

Für die Dissociation des Joddampfes hat Herr Boltzmann aus Versuchen von Fr. Meyer und J. M. Crafts für die im selben Volumen enthaltene Masse berechnet:

$$W = 54 \cdot 10^6 \text{ Erg pro ccm.}$$

Endlich hat Herr E. Wiedemann aus Messungen der Wärmemenge, welche zur Ueberführung des Banden- in das Linienspectrum nöthig ist, gefunden, dass einem Gramm Wasserstoffgas von gewöhnlicher Temperatur zur Zerlegung in seine Atome etwa 128000 Gramm — Calorien zugeführt werden müssen.¹⁾ Daraus ergibt sich für die im ccm bei 0° und Atmosphärendruck enthaltene Masse:

$$W = 483 \cdot 10^6 \text{ Erg pro ccm.}$$

Auch diesen Werth habe ich, wie die beiden anderen, schon bei der ausführlichen Zusammenstellung des lediglich kinetischen Theiles meiner Schlussfolgerungen mit in Betracht gezogen.²⁾

Die abgeleitete Gleichung für die Dissociationswärme wollen wir so benutzen, dass wir aus W , q und N den Werth von ϵ^2 berechnen, welcher Werth die Constante in der Newton'schen Kraft zwischen den Valenzladungen ist und in allen Consequenzen der Theorie auftreten muss und gegebenenfalls berechnet werden kann, so auch weiterhin im nächsten Abschnitt dieser Arbeit. Setzen wir $N \approx 10^{20}$, $q \approx 10^{-8}$ cm, so erhalten wir aus den betr. Werthen der Dissociationswärme

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 10, p. 253, 1880; 18, p. 509, 1883. Ostwald, Allgem. Chemie 2, p. 49.

2) F. Richarz, Wied. Ann. 48, p. 492, 1893.

bei Untersalpetersäure: $\epsilon \approx 50 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^{\frac{1}{2}} \text{ g}^{\frac{1}{2}} \text{ sec}^{-1}$

bei Joddampf: $\epsilon \approx 73 \cdot 10^{-12}$ „

bei Wasserstoff: $\epsilon \approx 220 \cdot 10^{-12}$ „

Dass diese Werthe mit dem aus der Elektrolyse folgenden $\epsilon \approx 129 \cdot 10^{-12}$ so nahe übereinstimmen, ist bei der grossen Unsicherheit der Berechnungen und der Willkür verschiedener Annahmen teilweise Zufall; man darf durchaus nicht sagen, dass durch diese Uebereinstimmung die elektrochemische Theorie bestätigt sei. Denn es könnten ausser den elektrostatischen Kräften der Valenzladungen noch andere Kräfte von doppelter, dreifacher oder ähnlicher Grösse vorhanden sein, ohne dass die gefundene Uebereinstimmung innerhalb der Grenzen ihrer Unsicherheit gestört würde. Das aber werden wir sagen dürfen, dass wir nicht in Widerspruch mit den experimentellen Daten für die Dissociationswärme treten, wenn wir mit Herrn v. Helmholtz annehmen, dass die chemischen Kräfte zwischen den Atomen mit den elektrostatischen zwischen den Valenzladungen identisch sind.

VI. Anwendung des Satzes vom Virial und der Boltzmann'schen Theorie mehratomiger Gase.

Die innere Bewegung der Atome in einer Molekel ist eine stabile; auf sie lässt sich daher der Virialsatz von Clausius anwenden.¹⁾ Da die Zahl der in Wechselwirkung begriffenen Molekeln sehr klein ist, gegen die Gesamtzahl, kann von den Kräften der Molekeln untereinander abgesehen werden. In einem gegebenen Augenblicke kommen alle möglichen Zustände der relativen Bewegung und Lage, welche die Atome einer Molekel nach einander annehmen, gleichzeitig bei den verschiedenen Molekeln vor. Es werde mit

1) Clausius, Sitzber. der Niederrh. Ges. 27, p. 114, 1870. Pogg. Ann. 141, p. 125, 1870. Jubelbd. p. 411, 1874. Literatur siehe Wied. Ann. 48, p. 468, 1893.

$\mathcal{A}_i$ die gesammte lebendige Kraft der inneren Bewegung der Atome in der Volumeneinheit, also diejenige der Bewegung der Atome relativ zum Schwerpunkte der Molekel, welcher sie angehören, bezeichnet. $f(r)$ sei die gegenseitige Anziehung der Atome einer Molekel. Dann ergibt nach Obigem der Virialsatz:¹⁾

$$\mathcal{A}_i = \frac{1}{2} \Sigma r f(r)$$

Für die gesammte lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Molekeln in der Volumeneinheit, $\mathcal{A}_a$, ergibt sich ebenfalls aus dem Virialsatz¹⁾

$$\mathcal{A}_a = \frac{3}{2} p$$

wo p der Druck ist.

Die bereits mehrfach erwähnte kinetische Theorie mehratomiger Gase von Herrn Boltzmann ergibt $\mathcal{A}_i = \mathcal{A}_a$ für 2 atomige Gase, von welchem Resultat (auf eine Molekel bezogen) bereits auf Seite 19 Gebrauch gemacht wurde. Wir erhalten also

$$\Sigma r f(r) = 3 p$$

Nimmt man nun wieder an, die Kraft $f(r)$ sei die elektrostatische Anziehung der Valenzladungen, und die Atome nur mit einer Bindung verknüpft, so ist $f(r) = \frac{\epsilon^2}{r^2}$, und bei Einführung unserer früheren Bezeichnungen kann gesetzt werden $\Sigma r f(r) = N \epsilon^2 \frac{1}{r} \approx \frac{N \epsilon^2}{q}$.

Der Virialsatz ergibt dann

$$N \epsilon^2 \approx 3 p q$$

p ist gleich $1,01 \cdot 10^6$ Dynen pro cm^2 ; nimmt man wieder $N \approx 10^{20}$, $q \approx 18^{-8} \text{ cm}$, so folgt

$$\epsilon \approx 17 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^{\frac{3}{2}} \text{ g}^{\frac{1}{2}} \text{ sec}^{-1}$$

1) F. Richarz, Wied. Ann. 48, p. 470 ff., 1893.

Auch dieser Werth liegt wieder innerhalb der Grenzen der Unsicherheit des aus der Elektrolyse folgenden.

Die vorstehende Berechnung aus Virialsatz und Boltzmann's Theorie ist nicht unabhängig von derjenigen aus der Dissociationswärme nach der Gleichung $W = N\epsilon^2 \frac{1}{r}$. Denn

hieraus und aus dem Virialsatz in der Form $3p = N\epsilon^2 \frac{1}{r}$ würde sich ergeben $W = 3p$, welche Bedingung aber nicht erfüllt ist. Vielmehr ist die Bedingung der Stabilität der Molekeln, wie ich an anderem Orte nachgewiesen habe,¹⁾

dass W gross sei gegen p und zwar so, dass $e \frac{W}{p}$ gross ist gegen 1. Die Stabilitätsbedingung ist, wie a. a. O. gezeigt, in der That erfüllt, da $\frac{W}{p}$ für $N_2 O_4$ gleich 25, für J_2 gleich

53, für H_2 gleich 478 ist. Unser jetziger Widerspruch gegen diese allgemein gültige und erfüllte Stabilitätsbedingung rührt davon her, dass wir zur Vereinfachung die Atome als Massenpunkte betrachteten und zwischen ihnen eine Kraft angenommen haben, welche einer Potenz der Entfernung proportional ist; dies ist, wie a. a. O. p. 477 nachgewiesen, unzulässig. Molekeln, deren Atome durch eine Newton'sche Kraft verbundene Massenpunkte wären, sind nicht stabil; eine einfache Rechnung, welche der a. a. O. p. 483 ff. analog ist, ergibt für solche Molekeln zwei Zustände, die an Wahrscheinlichkeit allen anderen weit überlegen sind: Entweder fallen die Atome dauernd in einen Punkt zusammen, oder sie sind soweit von einander entfernt, dass sie keine Kräfte auf einander ausüben, was der Dissociation entspricht.

Trotzdem kommt der Widerspruch für uns, bei der Berechnung des Elementarquantums ϵ nicht in Betracht, weil die Bedingung $e \frac{W}{p}$ gross gegen 1 schon durch mässige

1) F. Richarz, Wied. Ann. 48, p. 490 ff., 1893.

Werthe von $\frac{W}{p}$ erfüllt ist, und die Unsicherheit in unseren Berechnungen so gross ist, dass ihre Grenzen noch weit mehr verschiedene Werthe einschliessen. Von „Uebereinstimmung“ kann von vornherein keine Rede sein, sondern nur von „Nichtwidersprechen“.

VII. Vergleich mit den Lichtschwingungen.

Halten wir weiterhin wie bisher an der Annahme fest, dass wir die Atome als Punkte ansehen dürfen, welche im gasförmigen Zustande frei um einander beweglich sind. Ist dann nur die elektrostatische Kraft zwischen derselben wirksam, so kann die Dauer eines Umlaufs um den gemeinsamen Schwerpunkt aus der Gleichung angegeben werden, welche für die Planetenbewegung das 3. Keppler'sche Gesetz liefert; dabei werde angenommen, dass die beiden Atome der Molekel nur durch eine Valenz verbunden seien.

Wenn zwei Massenpunkte m_1 und m_2 unter dem Einflusse der Gravitationskraft

$$f(r) = G \frac{m_1 m_2}{r^2}$$

sich bewegen, so ist das 3. Keppler'sche Gesetz

$$\frac{4 \pi^2 A_1^3}{T^2} = \frac{G m_2^3}{(m_1 + m_2)^2}$$

wo A_1 die grosse Halbaxe der Bahnellipse von m_1 ; T die Umlaufzeit ist.

Die elektrostatische Kraft ist $f(r) = \frac{\epsilon^2}{r^2}$; also ist zu setzen $G m_1 m_2 = \epsilon^2$; führen wir ferner die ganze grosse Axe $\mathfrak{A}_1 = 2 A_1$ ein, so wird

$$T = \frac{\pi}{\epsilon} \sqrt{\frac{m_1}{2}} \sqrt{\mathfrak{A}_1^3 \frac{m_1 + m_2}{m_2}}$$

Nehmen wir die beiden Atome als gleich an, so ist $m_1 = m_2 = m$, und auch der Index von $\mathfrak{A}_1$ fällt weg, da die beiden Bahnellipsen gleich werden; also

$$T = \frac{\pi}{\varepsilon} \sqrt{2 m \mathfrak{A}^3}$$

Bilden wir nun die Mittelwerthe über alle Molekeln in einem endlichen Volumen, so kann nach denselben Ueberlegungen, wie sie auf Seite 23 angestellt wurden, ohne Fehler in der Grössenordnung für die grosse Axe $\mathfrak{A}$ der Durchmesser einer Molekel gesetzt werden $\approx 10^{-8}$ cm. Der kleinste Werth für T ergibt sich bei Wasserstoff, wo $2m$, die Masse einer Molekel, den kleinsten Werth hat. Die Dichtigkeit des Wasserstoffs zu $895 \cdot 10^{-7}$ und die Zahl der Molekeln in 1 ccm zu 10^{20} angenommen, wird $2m \approx 89,5 \cdot 10^{-26}$. Für Wasserstoff wird daher

$$T \approx 23 \cdot 10^{-15} \text{ sec}$$

Stillschweigende Voraussetzung bei der Berechnung der mittleren Umlaufszeit T ist, dass die Zusammenstösse der Molekeln unter einander nicht so häufig stattfinden, dass eine regelmässige Centralbewegung der Atome um einander gar nicht zu Stande kommt. Jene Voraussetzung ist aber, wie die kinetische Gastheorie zeigt, erfüllt. Die grösste Stosszahl gilt für Wasserstoff, nämlich $95 \cdot 10^8$ in der Secunde;¹⁾ mithin die Zeit zwischen 2 Zusammenstössen $105 \cdot 10^{-12}$ sec. Also kommen bei Wasserstoff rund 4000 Umläufe der Atome um einander auf die Zeit zwischen 2 Zusammenstössen.

„Wenn nun eine positive und eine negative Ladung mit den beiden Atomen einer Molekel verbunden, sich um einander drehen, so ist ein solches System offenbar äquivalent einer elektrischen Schwingung. Von dem rotirenden Atompaar werden daher auch, wie von einer Hertz'schen Schwingung,

1) O. E. Meyer, kinet. Gastheorie, p. 142.

elektrodynamische Wellen ausgestrahlt, und bei hinreichender Schnelligkeit müssten dieselben vom Auge als Licht wahrgenommen werden. Da nun aber die Gase bei 0° nicht leuchten, muss die Schwingungsdauer jener elektrodynamischen Wellen grösser sein als die der langsamsten Lichtwellen. Für die äussersten rothen Wellen ist die Schwingungsdauer rund

$$\tau = 25 \cdot 10^{-16} \text{ sec}$$

Die Schwingungsdauer der elektrodynamischen Welle, welche die rotirende Molekel ausstrahlt, ist gleich der Umlaufszeit T ; und, wie verlangt, ist der kleinste Werth für diese, wie er bei Wasserstoff sich ergibt, grösser als τ . Der Werth für T bei Wasserstoff ist aber nur 10 mal grösser als τ , und vielleicht dürfen wir daraus vermuthen, dass unter Umständen doch die betrachtete elektrodynamische Welle in den Bereich der Lichtwellen eingreift. Da nun T nur der Mittelwerth der verschiedenen bei verschiedenen Molekeln gleichzeitig vorhandenen Umlaufzeiten ist, so würde das Gas bei einer gegen die normale beschleunigten Umlaufszeit in der angegebenen Weise ein continuirliches Spectrum aussenden; vielleicht trägt die so erzeugte Strahlung mit bei zur Bildung des continuirlichen Hintergrundes im Spectrum der Gase, welchen auch Herr H. Kayser der „ungeordneten“, also der Wärmebewegung der Atome zuschreibt.¹⁾ Wie dem aber auch sei, es würde auch jede andere hinreichend schnelle periodische Bewegung der Valenzladungen zu Lichtstrahlung Anlass geben; sei es, dass die Atome sammt ihren Ladungen als Ganzes oscilliren, wie dies wohl bei festen Körpern und den ein Bandenspectrum liefernden Gasen der Fall sein dürfte; sei es, dass die Schwingungen innerhalb der einzelnen Atome vor sich gehen, wie bei den ein Linienspectrum liefernden Gasen.“ Zu dieser Stelle aus meiner vorläufigen Mittheilung

1) H. Kayser, Lehrbuch der Spectralanalyse, p. 98.

vom 26. Januar 1891 habe ich nachzutragen, dass die Ansicht, der continuirliche Hintergrund der Gasspectra rühre von den Rotationen der Molekeln her, zuerst von Herrn Eilhard Wiedemann ausgesprochen ist;¹⁾ in derselben Arbeit führt Herr E. Wiedemann die continuirlichen Spectra bei glühenden festen Körpern oder Flüssigkeiten auf unfreie Schwingungen zurück; ferner wie schon früher Herr v. Helmholtz²⁾ die Bandenspectren auf freie Schwingungen der Atome im Molekularverband unter dem Einflusse der gegenseitigen Kräfte der Atome, die Linienspectren auf freie Schwingungen der Aetherhüllen isolirter Atome.

Bezüglich der Energie, welche die in der Molekel oder im Atom oscillirenden Valenzladungen als Hertz'sche Schwingung ausstrahlen können, hat Herr H. Ebert nachgewiesen,³⁾ dass dieselbe nicht im Widerspruch steht mit der von Herrn Eilhard Wiedemann gefundenen Strahlungsenergie eines Natriumatoms.⁴⁾ Auch Herr G. J. Stoney schreibt das Leuchten den Bewegungen der Valenzladungen zu⁵⁾ und discutirt die Strahlung, welche durch Oscillationen unter dem Einflusse elastischer Kräfte hervorgerufen wird.

VIII. Molekularer Magnetismus.

Wenn eine Valenzladung infolge der Wärmebewegung eine kreisförmige oder ähnlich gestaltete, eine Fläche umschliessende Bahn beschreibt, so wird sie nach aussen elektromagnetische Wirkung ausüben. Bei einer Bewegung wie bei dem bisher betrachteten Umlauf zweier als Punkte ge-

1) Eilh. Wiedemann, Wied. Ann. 5, p. 509, 1878; s. auch 10, p. 252, 1880.

2) H. v. Helmholtz, Pogg. Ann. 160, p. 182, 1877.

3) H. Ebert, Arch. de Genève (3) 25, p. 489, 15. Mai 1891; Wied. Ann. 49, p. 651, 1893.

4) Eilh. Wiedemann, Wiedem. Ann. 37, p. 177, 1889.

5) G. J. Stoney, Trans. Roy. Dublin Soc. 4, (2), p. 563, 1891.

dachter Atome von gleicher Masse um einander, müssen sich aber schon die elektromagnetischen Wirkungen der beiden Atome einer Molekel aufheben. Zunächst ist dies nicht mehr der Fall, wenn die beiden Atome der Molekel verschiedene Masse haben; dann wird die elektromagnetische Wirkung der mit dem leichteren Atom verbundenen Ladung wegen der grösseren von der Bahn umschlossenen Fläche überwiegen. Denken wir uns aber weiterhin das Atom als räumlich ausgedehnt, so sind auch noch andere rotationelle Bewegungen der Valenzladungen mit oder im Atom denkbar, deren magnetische Gesamtwirkung für eine Molekel sich nicht aufhebt.¹⁾ Endlich können wir uns bei festen Körpern und Flüssigkeiten die Atome einzeln und ihre Bewegung von einander unabhängig ausführend vorstellen, sodass wir uns als Grenzfall alle positiv geladenen Atome im einen Sinne, alle negativ geladenen Atome im entgegengesetzten Sinne rotirend, und alle Rotationsachsen parallel denken können, sodass sich in diesem Fall die magnetische Wirkung aller rotirenden Valenzladungen addiren würde. Hiedurch kommt man dazu, die Zulässigkeit dieser Erklärung des molekularen Magnetismus dadurch zu prüfen, dass man eine annähernde Berechnung für den maximalen spezifischen Magnetismus bei Sättigung ausführen kann.

Diese Vorstellungen knüpfen sich von selbst an die Betrachtung der mit oder im Atom bewegten Valenzladungen an. Nachdem ich dieselben bereits seit längerer Zeit wiederholt gesprächsweise geäußert und die im Folgenden mitgetheilte Rechnung durchgeführt hatte, fand ich kürzlich im XI. Abschnitt des 2. Bandes der mechanischen Wärmetheorie

1) Schon bei einer aus 2 gleichen, räumlich ausgedehnten, Atomen bestehenden Gasmolekel zwingt die Verschiedenheit der Anziehung der ponderablen Masse für die beiden Arten der Elektrizität zu der Folgerung einer unsymmetrischen Lagerung der $+\epsilon$ und $-\epsilon$, woraus dann bei Rotation eine magnetische Gesamtwirkung resultirt.

von Clausius,¹⁾ dass schon Wilhelm Weber sich von den Ampère'schen Molekularströmen die Anschauung gebildet hatte, dass dieselben in kreisförmiger Bewegung eines positiven Elektricitätstheilchens um einen negativ elektrischen Kern bestehe,²⁾ ohne dass jedoch Weber diese Elektricitätstheilchen mit den Ionenladungen identificirte.

Eine in Kreisbahn sich bewegende Elektricitätsmenge e kann bezüglich ihrer elektromagnetischen Wirkung als Kreisstrom aufgefasst werden. Als Stromintensität i ist dann einzuführen der Quotient aus Elektricitätsmenge, welche in einer Zeit T einen Punkt der Kreisperipherie passirt, dividirt durch T . In der dualistischen Theorie passiren beim Strom gleiche positive und negative Mengen in entgegengesetzter Richtung den Querschnitt. Bewegte Elektricität von einer Art allein repräsentirt in der elektrodynamischen Wirkung also nur die halbe Stromintensität.

Bewegt sich demnach eine Elektricitätsmenge e auf der Peripherie eines Kreises mit einer Umlaufzeit T , so ist sie elektromagnetisch äquivalent der Stromintensität $i = \frac{e}{2T}$.

Eine Valenzladung elektrostatisch gemessen ist annähernd $\epsilon \approx 129 \cdot 10^{-12}$; also elektromagnetisch gemessen $\approx 43 \cdot 10^{-22}$. Eisen gilt als 4 werthig; die 4 Valenzstellen eines Eisenatoms als von gleicher Ladung vorausgesetzt würde also das obige $e \approx 172 \cdot 10^{-22}$ elektromagnetischen C. G. S.-Einheiten sein, wenn man sich alle 4 Ladungen in beliebiger Weise auf der Peripherie desselben Kreises, denselben in gleichem Sinne durchlaufend denkt.

Ein Kreisstrom von der Intensität i , welcher eine Fläche q umströmt, ist äquivalent einem Magneten vom Momente

$$\mathfrak{M} = iq$$

1) Clausius, mechan. Wärmetheorie II, p. 341/342, 1879.

2) Wilh. Weber, elektrodynam. Massbest., Leipzig 1871, p. 41.

Nehmen wir den Kreisstrom von molekularen Dimensionen, so können wir setzen $q \approx \delta^2$, wo δ die Kante des einem Eisenatom zukommenden Elementarwürfels ist. Hiefür erhalten wir folgenden angenäherten Werth.

Eine Molekel H_2 hat eine Masse von etwa $9 \cdot 10^{-25}$ g (siehe Seite 30). Ein Eisenatom $Fc = 56 H = 28 H_2$ also $25 \cdot 10^{-24}$ g. Das spezifische Volumen des Eisens ist 1 ccm : 7,7 g. Daraus folgt das Volumen des einem Eisenatom zukommenden Elementarwürfels $33 \cdot 10^{-25}$ ccm, und die Kante desselben δ gleich $1,5 \cdot 10^{-8}$ cm. Mithin $q \approx \delta^2 \approx 2,3 \cdot 10^{-16}$ cm².

Für das magnetische Moment eines Eisenatoms finden wir also die Annäherung:

$$\mathfrak{M} \approx 2,3 \cdot 10^{-16} \cdot i \approx 2,3 \cdot 10^{-16} \cdot \frac{e}{2T}$$

und indem wir für e den obigen Wert einführen

$$\mathfrak{M} \approx \frac{2 \cdot 10^{-36}}{T}$$

Zu einer Schätzung der Grössenordnung der Umlaufzeit T können wir auf zwei Wegen gelangen. Erstens ist wie im vorigen Abschnitt daran zu erinnern, dass die rotierenden Valenzladungen elektrodynamische Wellen aussenden müssen. Wenn dieselben nicht als Licht empfunden werden sollen, so muss ihre Periode länger als die der längsten rothen Wellen sein; wir erhalten also

$$T > 3 \cdot 10^{-15} \text{ sec}$$

Zweitens soll als Grenzfall angenommen werden, die ponderable Masse des Eisenatoms sei mit der elektrischen Ladung desselben in einem Punkte vereinigt. Nach der kinetischen Theorie der Materie ist die mittlere lebendige Kraft eines Atoms bei gegebener Temperatur für alle Substanzen dieselbe. Gehen wir aus von einem einatomigen

Gase (etwa *Hg*), so ist die gesammte lebendige Kraft in 1 cem bei 0° und Atmosphärendruck

$$A = \frac{3}{2} p = \frac{3}{2} \cdot 1,01 \cdot 10^6 \text{ C. G. S.}$$

Division durch 10^{20} ergibt also für ein Atom beliebiger Substanz und Aggregatzustandes L die gesammte lebendige Kraft $\approx 1,52 \cdot 10^{-14}$. Nenne die Masse eines Eisenatoms m , die constante Geschwindigkeit, mit welcher es die kreisförmige Bahn vom Durchmesser d durchläuft, u , so wird

$$L = \frac{m}{2} u^2; \quad T = \frac{d \pi}{u} = d \pi \sqrt{\frac{m}{2L}}$$

Nehme $d \approx 10^{-8}$ cm; $m \approx 25 \cdot 10^{-24}$; $L \approx 1,52 \cdot 10^{-14}$ so folgt

$$T \approx 1,3 \cdot 10^{-12} \text{ sec}$$

Nun bewegt sich aber gewiss nicht die ganze ponderable Masse des Atoms auf der Oberfläche des ihm zukommenden Raumes, sondern befindet sich grösstentheils mehr central; damit derselbe Werth der lebendigen Kraft erreicht wird, muss also die Umdrehungsgeschwindigkeit grösser sein, und es sollte sein

$$T < 10^{-12} \text{ sec}$$

Schätzen wir nach diesen beiden Grenzwerten etwa

$$T \approx 10^{-14} \text{ sec}$$

Herr H. E. J. G. Du Bois hat mir mitgetheilt, dass er in einer noch nicht publicirten Berechnung auf Grund der von Maxwell (Treatise Cap. 21) umgearbeiteten Lord Kelvin'schen Wirbeltheorie versucht habe, aus der magneto-optischen Drehung in ferromagnetischen Metallen (Kundt'sches Phänomen) einen Anhaltspunkt zu gewinnen für die Periode jener Wirbel. Nach den vorliegenden Daten gelange er zu dem Schlusse, dass in etwa halb-„gesättigtem“ Eisen die

Wirbel eine Frequenz von 5 Billionen pro Secunde haben, also etwa der hundertste Theil derjenigen des Natronlichtes. Die Rechnung führe zu einer Schlussformel für die Periode, welche folgendermassen lautet:

$$T = 2,5 \cdot 10^{-11} \cdot \frac{1}{M}$$

wo M der maximale spezifische Magnetismus ist.

Einmal stimmt der Bau dieser Gleichung mit der unsrigen überein; setzen wir zweitens den Werth für Eisen $M = 220$ (s. unten) ein, so wird bei voller Sättigung ungefähr

$$T = 10^{-13} \text{ sec}$$

Dieser Werth liegt innerhalb der sehr weiten Grenzen der Unsicherheit unseres oben gewählten Werthes.¹⁾

Führen wir in die Gleichung $\mathfrak{M} \approx \frac{2 \cdot 10^{-36}}{T}$ den Werth $T \approx 10^{-14}$ ein, so wird $\mathfrak{M} \approx 2 \cdot 10^{-22}$.

Will man zu endlichen Massen übergehen, so kann man annehmen, dass bei Sättigung alle positiven Valenzladungen um parallele Axen in demselben Sinne, alle negativen im entgegengesetzten Sinne rotiren. Dann muss das maximale magnetische Moment von 1 g Eisen, also der spezifische Magnetismus bei Sättigung, gleich werden

$$M = \mathfrak{N} \cdot \mathfrak{M}$$

wo $\mathfrak{N}$ die Zahl der Atome in 1 g Eisen ist.

1) Wenn wir wieder daran denken, dass die periodische Bewegung der Valenzladungen zu elektrodynamischer Strahlung Anlass gibt, wie eine Hertz'sche Schwingung, so steht die Grössenordnung der Umlaufzeit ebenfalls in Einklang mit dem von Herrn Willy Wien abgeleiteten Resultate, dass die Periode der in der Wärmestrahlung fester Körper vorkommenden Schwingungen klein sein muss gegen diejenigen, welche von Drahtnetzen vollständig zurückgeworfen werden. (Wied. Ann. 49, p. 633, 1893.)

Aus $m \approx 25 \cdot 10^{-24}$ folgt $\mathfrak{M} \approx 4 \cdot 10^{23}$. Also wird

$$M \approx 8 \text{ C. G. S.-Einheiten}$$

Der experimentell gefundene spezifische Magnetismus bei Sättigung beträgt¹⁾

bei Eisen 220 C. G. S.

bei Kobalt 150 „

bei Nickel 60 „

In Anbetracht der überaus grossen Unsicherheit der Berechnung von M muss man den berechneten und die direct bestimmten Werthe als innerhalb der Grössenordnung übereinstimmend bezeichnen. Der Versuch, den vor der Richtung der Elementarmagnete praeexistirenden molekularen Magnetismus auf Rotation der Valenzladungen zurückzuführen, scheint demnach zulässig zu sein.

Weitere Controlberechnungen der Helmholtz'schen elektrochemischen Theorie hat inzwischen Herr A. P. Chattock ausgeführt.²⁾ In seiner ersten Mittheilung berechnet er aus den Erscheinungen beim Ausströmen der Elektrizität aus Spitzen das Elementarquantum für die Atome des Gases. In der zweiten nimmt er an, dass die auch von älteren Theorien der Dielectrica vorausgesetzten, in dasselbe eingebetteten Elektrizitätstheilchen eben die Valenzladungen sind. Diese „elektrolytische Theorie der Dielectrica“ wendet Herr Chattock an auf die Messungen der Piezo-Elektricität der Herren J. und P. Curie und Mallock, der Pyro-Elektricität von Herrn Riecke, der Cohäsion, der Dielektricitäts-Constante, der Elektrostriction, und findet stets Werthe für das Elementarquantum,

1) H. E. J. G. Du Bois, *Phil. Mag.* [5], 29, p. 293, 1890.

2) A. P. Chattock, *Phil. Mag.* (6), 32, p. 285, 1891; 34, p. 461, 1892; 35, p. 76, 1893.

die dem elektrolytischen nahe stehen. Auch Herr J. J. Thomson hat in mehreren neueren Arbeiten (siehe Citat p. 8) aus der Quantität der Ionenladungen mit Erfolg Schlüsse gezogen zur Erklärung verschiedener Phänomene, insbesondere auch des von Robert von Helmholtz gefundenen und von ihm und anderen untersuchten Dampfstrahlphänomens.

Zum Schlusse möchte ich mich nochmals im Voraus gegen die Auffassung verwahren, als ob ich mich der Täuschung hingäbe, irgend eine der entwickelten Berechnungen könne als positiv für die elektrochemische Theorie beweisend angesehen werden. Schon auf Seite 26 habe ich darauf hingewiesen, dass neben den elektrischen Kräften der Valenzladungen noch andere von derselben Grössenordnung existiren können, ohne dass unsere Gleichungen bei ihrer grossen Unsicherheit einen Widerspruch erkennen lassen würden. Wohl aber darf man behaupten, dass man bei Annahme der Helmholtz'schen Theorie eine Reihe von Erscheinungen unter gemeinsamen Gesichtspunkt auffassen kann, und bei der berechnenden Verfolgung, soweit dieselbe möglich ist, nicht in Widerspruch tritt mit der Erfahrung.
